

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002187234 A**

(43) Date of publication of application: **02.07.02**

(51) Int. Cl.

B32B 15/08

B05D 1/36

B05D 3/00

B05D 3/10

B05D 5/00

B05D 7/14

B05D 7/24

C23C 2/06

C23C 2/40

C23C 22/50

(21) Application number: **2000388674**

(22) Date of filing: **21.12.00**

(71) Applicant: **NISSHIN STEEL CO LTD**

(72) Inventor: **KUMON FUMISHIRO
SUGAWARA KAZUYOSHI
TSUBURAYA HIROSHI**

**(54) NON-CHROMIUM COATED STEEL PLATE
HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-chromium coated steel plate having excellent corrosion resistance at flat parts, even at flawed parts of coating films or cut end face parts, etc., letting alone excellent film adhesion.

SOLUTION: The non-chromium coated steel plate comprises a galvanized layer containing Al: 4 to 22%, mg: 1 to 4%, Ti: 0 to 0.1%, B: 0 to 0.045%, Si: 0 to

0.5%, an organic-inorganic compound film containing a titan compound, a fluorine article, and an organic resin, and a coating film not containing chrome to be successively layered on the surface of the base steel. The titan compound contained in the organic-inorganic compound film is 1 to 100 mg/m² as a coating weight in terms of titan, and the fluorine article is 1 to 200 mg/m² as a coating weight in terms of fluorine. The organic-inorganic composite film can further contain a zirconium compound of 0.1 to 30 mg/m² as a coating weight in terms of zirconium.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187234

(P2002-187234A)

(43) 公開日 平成14年7月2日 (2002.7.2)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト ⁷ (参考) | | |
|--------------------------------------|-------|---------|-------------------------|---|-----------|
| B 3 2 B | 15/08 | B 3 2 B | 15/08 | G | 4 D 0 7 5 |
| B 0 5 D | 1/36 | B 0 5 D | 1/36 | Z | 4 F 1 0 0 |
| | 3/00 | | 3/00 | D | 4 K 0 2 6 |
| | 3/10 | | 3/10 | D | 4 K 0 2 7 |
| | 5/00 | | 5/00 | Z | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | | | |

(21) 出願番号 特願2000-388674 (P2000-388674)

(22) 出願日 平成12年12月21日 (2000.12.21)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 公文 史城

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼

株式会社技術研究所内

(72) 発明者 菅原 和良

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼

株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた非クロム系塗装鋼板

(57) 【要約】

【目的】 塗膜密着性は勿論、平坦部耐食性や塗膜疵付き部、切断端面等においても優れた耐食性を呈す非クロム系塗装鋼板を提供する。

【構成】 この非クロム系塗装鋼板は、Al: 4~22%, Mg: 1~4%, Ti: 0~0.1%, B: 0~0.045%, Si: 0~0.5%を含む溶融亜鉛めっき層、チタン化合物、フッ化物及び有機樹脂を含む有機-無機複合皮膜、クロムを含まない塗膜が下地鋼の表面に順次積層されている。有機-無機複合皮膜に含まれるチタン化合物がチタン換算付着量で1~100mg/m²、フッ化物がフッ素換算付着量で1~200mg/m²である。有機-無機複合皮膜は、更にジルコニウム換算付着量で0.1~30mg/m²のジルコニウム化合物を含むことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Al: 4 \sim 22$ 質量%, $Mg: 1 \sim 4$ 質量%, $Ti: 0 \sim 0.1$ 質量%, $B: 0 \sim 0.045$ 質量%, $Si: 0 \sim 0.5$ 質量%, 残部が実質的に Zn の組成をもつ溶融めっき層、チタン化合物、フッ化物及び有機樹脂を含む有機-無機複合皮膜、クロムを含まない塗膜が下地鋼の表面に順次積層されており、有機-無機複合皮膜に含まれるチタン化合物がチタン換算付着量で $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、フッ化物がフッ素換算付着量で $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする耐食性に優れた非クロム系塗装鋼板。

【請求項2】 有機-無機複合皮膜が更にジルコニウム換算付着量で $0.1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のジルコニウム化合物を含む請求項1記載の非クロム系塗装鋼板。

【請求項3】 変性シリカ、トリポリリン酸二水素アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ-カルシウム系から選ばれた1種又は2種以上の防錆顔料が塗料不揮発分に対して $2 \sim 50$ 質量%の割合で塗膜に添加されている請求項1記載の非クロム系塗装鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐食性に優れた $Zn-Al-Mg$ 合金めっき鋼板を塗装原板とし、耐食性に優れ且つ環境に優しい化成処理皮膜を介して塗膜が形成された非クロム系塗装鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】 内装建材、外装建材等では、耐食性の良好な溶融亜鉛めっき鋼板等が塗装原板として従来から使用されている。しかし、大気汚染の進行に伴ってイオウ酸化物、窒素酸化物等による大気や雨水の酸性化が著しい昨今では、塗装鋼板の平坦部、切断端面、塗膜疵付き部等の塗膜下で溶融亜鉛めっき層の腐食が促進されることから内装建材、外装建材等としての耐久性が懸念される状況になってきている。たとえば、平坦部の耐食性は、 Cl^- イオン等の腐食性イオンが塗膜を透過して溶融亜鉛めっき層の腐食を促進させ、体積膨張した亜鉛系腐食生成物によって塗膜が押し上げられ、塗膜フクレとして観察される。

【0003】 そこで、溶融亜鉛めっき鋼板よりも優れた耐食性を呈する材料として、溶融 $Zn-Al$ 系めっき鋼板を塗装原板に使用する比率が増加している。溶融 $Zn-Al$ 系めっき鋼板では、溶融めっき層の Al 含有量が増加させると、平坦部や塗膜疵付き部の耐食性が向上する。しかし、 Al 含有量の増加によっても、切断端面の耐食性は必ずしも満足されない。たとえば、塗装溶融 $Zn-55\%Al$ めっき鋼板の切断端面では、溶融めっき層の Zn リッチ相が選択的に腐食される。腐食生成物によって塗膜が持ち上げられると、エッジクリーブと称される塗膜膨れや塗膜剥離が生じ、耐食性が低下する。下

塗り塗料の不揮発分に対し $30 \sim 70$ 質量%の割合でクロム酸ストロンチウム又はクロム酸カルシウムを配合した下塗り塗料の使用により、塗装溶融 $Zn-55\%Al$ めっき鋼板の切断端面の耐食性が向上することが知られている（特開平2-36384号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 クロム酸ストロンチウム又はクロム酸カルシウムを配合した下塗り塗膜を形成することにより、従来の下塗り塗料を用いた塗装鋼板と比較して塩水噴霧試験で良好な端面耐食性を示す。しかし、端面耐食性の改善度合いは、実使用環境の大気雰囲気下では顕著なものではない。しかも、この方法で処理された塗装溶融 $Zn-55\%Al$ 合金めっき鋼板は、高温多湿環境下で十分な耐食性を示さず、平坦部でも塗膜フクレを生じることがある。内装用建材、外装用建材としての用途以外でも、冷蔵庫、洗濯機、電子レンジ等の家電製品、自動販売機、事務機器、自動車、エアコン室外機等を使用されている金属板についても高い耐食性が望まれている。この要求に応えるため、耐食性及び密着性に優れたクロム系の塗装前処理を施し、クロム系皮膜の表面に形成される下塗り塗膜に優れた防錆能を発現するクロム酸ストロンチウム等のクロム系防錆顔料を配合した下塗り塗料が汎用されている。

【0005】 他方、環境負荷の軽減が重視される最近の傾向に応じ、クロム系化合物を用いない塗装前処理剤やクロムフリー下塗り塗料を用いた塗装原板が望まれるようになってきた。クロム化合物を含まない塗装前処理としては、リン酸塩処理、タンニン酸処理等の化成処理や、更に有機樹脂中にシランカップリング剤、タンニン酸、燐酸化合物、微粒シリカ等を含む下地処理等のクロメート以外の塗装前処理がある。クロムフリー下塗り塗料については、クロム系防錆顔料に代えてリン酸系、バナジン酸系等の防錆顔料やカルシウムイオン交換された非晶質粒子を腐食抑制剤として添加する方法がある。しかし、これまで提案されている非クロム系の化成処理（下地処理）や非クロム系防錆顔料を配合した下塗り塗料では、クロム系化合物を含む塗装鋼板に匹敵する優れた塗膜密着性や耐食性が得られなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、特定組成の $Zn-Al-Mg$ 系溶融めっき層が形成された溶融めっき鋼板を塗装原板とし、チタン化合物、フッ素化合物及び有機樹脂を含む化成処理皮膜を介してクロムフリー塗膜を形成することにより、塗膜密着性は勿論、平坦部耐食性や塗膜疵付き部、切断端面部等においても優れた耐食性を呈す非クロム系塗装鋼板を提供することを目的とする。

【0007】 本発明の非クロム系塗装鋼板は、その目的を達成するため、 $Al: 4 \sim 22$ 質量%, $Mg: 1 \sim 4$

質量%, Ti: 0~0.1質量%, B: 0~0.045質量%, Si: 0~0.5質量%, 残部が実質的にZnの組成をもつ溶融めっき層、チタン化合物、フッ化物及び有機樹脂を含む有機-無機複合皮膜、クロムを含まない塗膜が下地鋼の表面に順次積層されており、有機-無機複合皮膜に含まれるチタン化合物がチタン換算付着量で1~100mg/m²、フッ化物がフッ素換算付着量で1~200mg/m²であることを特徴とする。

【0008】有機-無機複合皮膜は、更にジルコニウム換算付着量で0.1~30mg/m²のジルコニウム化合物を含むことができる。有機-無機複合皮膜は、所定組成に調製された化成処理液を塗装原板に直接塗布し、或いは化成処理液に塗装原板を浸漬することによって形成される。有機-無機複合皮膜の形成に先立って、付着量0.1~50mg/m²の割合でニッケル又はコバルトを塗装原板表面に付着させてもよい。有機-無機複合皮膜上に単層又は複層の塗膜が形成されるが、有機-無機複合皮膜に接する塗膜には、多孔質シリカ粒子にカルシウムをイオン交換で結合させた変性シリカ、トリポリリン酸二水素アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカーカルシウム系から選ばれた1種又は2種以上の防錆顔料を塗料不揮発分に対して2~50質量%の割合で配合したものが好ましい。

【0009】

【作用】Zn-Al-Mg系めっき鋼板自体は、本出願人が開発しためっき鋼板（特開平10-226865号公報、特開平10-306357号公報）であり、[Al/Zn/Zn₂Mg]の三元共晶組織のマトリックスに初晶Al相又は初晶Al相とZn単相が混在した組織をもつ溶融めっき層が形成されている。Zn-Al-Mg系溶融めっき層のAl及びMgが緻密で難溶性の腐食生成物になり、外部から進入してくる腐食性イオンに対するバリアとして働く。そのため、平坦部の耐食性はもとより、塗膜疵付き部や切断端面近傍の塗膜下でも優れた耐食性を呈する。また、Zn-Al-Mg系溶融めっき層にTi及びBを含ませると、Zn₁₁Mg₂中間層の生成・成長が抑制され、耐食性及び塗装後の外観が向上する。

【0010】エッチング性のあるフッ化物含有化成処理液にZn-Al-Mg系溶融めっき層を接触させると、溶融めっき層表面に濃化しているMg、Alが化成処理液に含まれている酸成分によってイオン化して溶出すると共に、溶融めっき層表面のpHが上昇する。その結果、溶出してきたMg、Alイオン、化成処理液中のチタン化合物、フッ化物及び有機樹脂が複合され、難溶性の有機-無機複合皮膜が溶融めっき層表面に形成される。

【0011】溶融めっき層表面に濃化しているMg、Alが有機-無機複合皮膜に取り込まれるため、有機-無機複合皮膜は、優れた付着性で溶融めっき層に付着す

る。しかも、化成処理液のエッチング作用によって溶融めっき層の表面に微細な凹凸が生じ、付着性向上に有効なアンカー効果が発現する。更に、有機-無機複合皮膜に含まれる有機樹脂として水酸基を多く含む系を使用すると、溶融めっき層から溶出してくる金属イオンや化成処理液中のチタン化合物、フッ素化合物との結合が強固になる。また、溶融めっき層から有機-無機複合皮膜に取り込まれたMgは耐食性の向上にも寄与する。

【0012】有機-無機複合皮膜に含まれている有機樹脂やチタン化合物、フッ素化合物等の金属成分は、塗膜樹脂の水酸基と反応し、塗膜密着性の改善に寄与するものと推察される。したがって、非クロム系化成処理皮膜の上に非クロム系塗膜を形成しても十分な塗膜密着性及び耐食性が確保されるため、クロムを全く含まない塗装鋼板が得られ、環境への悪影響を軽減した塗装ラインも構築される。また、非クロム系防錆顔料を添加した塗膜や防錆顔料無添加の塗膜を形成した場合でも、従来のクロム系化成処理皮膜及びクロム系防錆顔料を含む塗膜を形成した塗装鋼板に匹敵する塗膜密着性及び耐食性が得られる。

【0013】

【実施の形態】鋼板表面に形成される溶融めっき層をAl: 4~22質量%, Mg: 1~4質量%, Ti: 0~0.1質量%, B: 0~0.045質量%, Si: 0~0.5質量%, 残部が実質的にZnの組成にすることにより、[Al/Zn/Zn₂Mg]の三元共晶組織のマトリックスに初晶Al相又は初晶Al相とZn単相が混在した組織となる。溶融めっき層中のAlは、めっき鋼板製造時においてめっき浴表面にトップドロソが発生することを抑制すると共に、溶融めっき層の耐食性を向上させ且つ溶融めっき層表面を平滑化する作用を呈する。このような作用は、4質量%以上のAl含有量で顕著になる。しかし、10質量%を超える過剰量のAlが含まれると、溶融めっき層と下地鋼板との界面にFe-Al系合金層が成長しやすく、溶融めっき層の加工性及び密着性が低下する。そこで、Al含有量が10~22質量%の範囲にある場合、0.005質量%以上のSiを添加することによりFe-Al系合金層の成長を抑制する。Si無添加の場合には、5.0~7.0質量%の範囲にAl含有量を設定することが好ましい。

【0014】溶融めっき層中のMgは、均一且つ緻密で安定な腐食生成物を溶融めっき層表面に形成させ、溶融めっき層の耐食性を著しく向上させる作用を呈する。このような作用は、1質量%以上のMg含有量で顕著になる。しかし、4質量%を超える過剰量のMgが含まれると、Mgの増量による耐食性向上効果が飽和するばかりでなく、酸化マグネシウム系のトップドロソがめっき浴表面に発生しやすくなり、溶融めっき層表面の平滑性が悪く塗装外観を損ねる原因となる。また、4質量%を超える過剰量のMg含有は、溶融めっき層の加工性を低下

させ、塗装鋼板を加工した場合に大きな塗膜割れを発生させる原因ともなる。好ましくは、2.5～3.5質量%の範囲にMg含有量を設定する。

【0015】所定割合でAl及びMgを含むZn-Al-Mgの三元組成において、熔融Zn-Al-Mg系溶融めっき層にZn₁₁Mg₂系の相が晶出すると、高光沢のZn₁₁Mg₂相が溶融めっき層に分散するため目立った模様となり、溶融めっき層表面の外観が損なわれ、耐食性も低下する。Zn₁₁Mg₂相は、塗装後においても目立った模様となり、表面外観及び耐食性を低下させる原因となる。この点、溶融めっき温度及び溶融めっき層の冷却速度にZn₁₁Mg₂相の大きさが依存していること（特開平10-226865号公報）を利用し、溶融めっき浴を浴温450℃以下に保持し、且つ溶融めっき後の冷却速度を10℃/秒以上に制御することにより、Zn₁₁Mg₂相が現れず表面欠陥のない溶融めっき層が得られる。

【0016】必要に応じて溶融めっき層に添加されるTi、Bは、溶融めっき時にZn₁₁Mg₂相の生成・成長を抑制する作用を呈する。Zn₁₁Mg₂相の生成・成長は、0.002質量%以上のTi及び0.001質量%以上のB添加で顕著に抑制され、溶融めっき層表面の凹凸が塗装鋼板の外観に悪影響を及ぼさない程度に抑えられる。しかし、Ti含有量が0.1質量%を超えると溶融めっき層中にTi-Al系の析出物が成長し、塗装後の外観を損ねる原因となる凹凸が溶融めっき層表面に生じやすくなる。B含有量が0.045質量%を超える場合でも、溶融めっき層中にTi-B系又はAl-B系の析出物が成長し、塗装後の外観を損ねる原因となる凹凸が溶融めっき層表面に生じやすくなる。

【0017】Zn-4～22質量%Al系に1質量%以上のMgを添加しためっき浴を使用すると、溶融めっき後にリン酸二水素アンモニウム等を添加した冷却水を噴霧する方法等に依らなくても、N₂等の不活性ガス吹付け、空冷等で溶融めっき後の冷却速度を10℃/秒以上に制御することにより、Mgの作用を活用して溶融めっき層を結晶粒径1mm以下に微細化できる。形成された溶融めっき層を観察すると、結晶粒界部に溶融めっき層の表層（凸部）から0.5～5μm程度の深さで多数の凹部が生じた均一緻密な結晶構造になっている。更に、Zn₁₁Mg₂相の生成・成長を抑制するTi及びBを添加したZn-Al-Mg系めっき浴を使用すると、Ti-Al系、Ti-B系、Al-B系等の析出物が溶融めっき層に析出する。これによっても、溶融めっき層表面に微細な凹凸が形成される。

【0018】溶融めっき層の表面を酸性の表面調整処理液等でエッチングすると、酸に溶解しやすいZn₂Mg相が優先的にエッチングされ、溶融めっき層の表面に微細な凹凸が更に形成される。他方、Ti-Al系、Ti-B系、Al-B系の析出物は、酸に溶解することなく

エッチングされた溶融めっき層の表層に残留する。残留析出物周囲のZn₂Mg相やZn相が優先的にエッチングされるため、溶融めっき層の表面に更に微細な凹凸が形成される。多数の均一緻密な結晶粒界部に微細な凹部があり、表層に突出したTi-Al系、Ti-B系、Al-B系析出物で溶融めっき層表面に微細な凹凸が付けられているため、溶融めっき層を化成処理液で処理するとき接触面積が大きくなり、有機-無機複合皮膜の生成・成長が促進される。しかも、微細な凹凸に起因したアンカー効果が発現され、優れた付着強度の有機-無機複合皮膜が溶融めっき層表面に形成される。

【0019】Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、従来の塗装鋼板と同様に連続塗装ラインで塗装されるが、塗装に先立って非クロム系化成処理剤を用いた化成処理が溶融めっき層表面に施される。非クロム系化成処理剤としてはエッチング性のあるチタン化合物、フッ化物及び有機樹脂を含む水溶性の処理液が使用され、塗装原板の表面に塗布され、或いは処理液中に塗装原板が浸漬される。たとえば、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸等の金属酸塩及びH₂TiF₆、H₂ZrF₆等のフッ化物を有機樹脂としてのプロポキシプロパノールに溶解したアミノメチル置換ポリビニルフェノールの水溶液が利用できる。

【0020】溶融めっき層に非クロム系化成処理剤を接触させると、処理液中の酸成分によって溶融めっき層の表面からAl、Mg、Zn等の金属イオンが溶出すると共に、溶融めっき層表面のpHが上昇し、溶出してきたAl、Mg、Zn等の金属イオン、処理液中のチタン化合物、フッ化物及び有機樹脂が複合され難溶性の有機-無機複合皮膜が溶融めっき層の表面に形成される。水酸基を多く含む有機樹脂を使用すると、溶出してきた金属イオン、処理液中のチタン化合物、フッ化物との結合が強固な有機-無機複合皮膜が形成される。有機-無機複合皮膜中の有機樹脂、チタン化合物、フッ素化合物の金属成分は、塗膜樹脂の水酸基と反応し、塗膜の密着性を向上させる。

【0021】非クロム系化成処理剤を塗布する場合、乾燥皮膜量2～500mg/m²の有機-無機複合皮膜が形成されるように塗布量が調整される。浸漬による場合、化成処理液への塗装原板の浸漬時間によって皮膜量が調整される。乾燥皮膜量が2mg/m²に達しないと有機-無機複合皮膜の密着性や耐食性が十分発現されず、逆に500mg/m²を超える乾燥皮膜量では加工性や塗膜密着性が低下する。有機-無機複合皮膜は、チタン換算付着量で1～100mg/m²のチタン化合物及びフッ素換算付着量で1～200mg/m²のフッ化物を含むことが必要である。

【0022】チタン化合物は、溶融めっき層表面から溶出したAl、Mg等の金属イオンと共に有機樹脂と反応し、難溶性の有機-無機複合皮膜を形成する。少な過ぎ

るチタン化合物では有機-無機複合皮膜の効果が不足し、優れた塗膜密着性や耐食性が得られない。逆に多過ぎるチタン化合物では、皮膜の効果が飽和するばかりか、逆に塗装後の加工性や塗膜密着性が低下することにもなる。多過ぎるチタン化合物は、化成処理をコスト高にすることからも不利である。フッ化物は、化成処理液中でフッ素イオンに解離し、塗装基板の表面に接触した状態では化成処理液中の酸成分と共に溶解めっき層表面をエッチングする効果を奏する。フッ素イオンが少ないと、溶解めっき層表面のエッチングが不足し、めっき層表面に対する有機-無機複合皮膜の密着性が低下する。逆に多過ぎるフッ素イオンでは、過剰量の溶出金属が有機-無機複合皮膜に取り込まれ、有機-無機複合皮膜が脆くなると共に、溶解めっき層に対する有機-無機複合皮膜に密着性が低下する。

【0023】また、非クロム系化成処理剤にチタン化合物及びフッ化物が共存しているので、チタンのフッ化物錯体が生成し、フッ素イオンの解離が抑制される。そのため、非クロム系化成処理剤と溶解めっき層との過剰反応や処理液の急激な劣化が軽減され、安定条件下で有機-無機複合皮膜が形成される。有機-無機複合皮膜は、更にジルコニウム換算付着量で0.1~30mg/m²のジルコニウム化合物を含むことができる。ジルコニウム化合物は、チタン化合物と同様な作用を呈し、溶解めっき層から溶出したAl, Mg等の金属イオンと共に有機樹脂と反応し、難溶性の有機-無機複合皮膜を形成する。溶解めっき層から溶出してきた金属イオンとしてAlやMgが多い場合、ジルコニウム化合物によって更に安定な有機-無機複合皮膜が形成される。ジルコニウム化合物の付着量が少なく密着性や耐食性に及ぼす効果が十分でないが、過剰量のジルコニウム化合物では塗装後の加工性や塗膜密着性が低下し、化成処理もコスト高になる。有機-無機複合皮膜の形成に先立って、必要に応じニッケル又はコバルト析出型の酸性表面調整処理を施すこともできる。酸性表面調整処理は、めっき層表面にある不活性な皮膜をエッチング除去することによりめっき層表面の濡れ性を高めると共に、金属Niや金属Coを置換析出させることによってめっき層表面と有機-無機複合皮膜との密着性を高める。

【0024】めっき層の上に有機-無機複合皮膜が形成された塗装基板に単層又は複層の塗膜が形成される。複層構造の塗膜を形成する場合、従来の溶解Znめっき鋼板や溶解Zn-Al系めっき鋼板用下塗り塗料樹脂を用いて同様の塗膜厚で形成できる。具体的には、従来の溶解亜鉛めっき鋼板や溶解Zn-Al系めっき鋼板と同様に3~10μmの範囲に塗膜厚が調整される。下塗り塗膜樹脂には、エポキシ系、エポキシ・ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系、エポキシ変性ポリエステル系、フェノキシ系等の樹脂が使用できる。Zn-Al-Mg系めっき層自体が十分な耐食性をもち、その上に耐

食性に優れた有機-無機複合皮膜が形成されているため、防錆顔料無添加の下塗り樹脂塗料を用いて塗膜を形成することもできる。しかし、防錆顔料を添加した塗料樹脂を使用すると、より一層確実に優れた耐食性が得られる。

【0025】防錆顔料を添加した下塗り塗料を使用する場合、変性シリカ系防錆顔料、トリポリリン酸二水素アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカーカルシウム系等の1種又は2種以上の非クロム系防錆顔料が配合される。変性シリカ系防錆顔料は、たとえばイオン交換で多孔質シリカ粒子にカルシウムイオンを結合させることによって得られる。また、変性シリカ及びトリポリリン酸二水素アルミニウムを下塗り塗料に複合添加すると、カルシウムイオンの溶出が抑制される。カルシウムイオンの溶出抑制は、キレート結合のようなイオン結合によってシリカ粒子の表面にトリポリリン酸二水素アルミニウムが結合することに起因するものと考えられ、結果としてカルシウムイオン溶出の持続性が向上する。

【0026】非クロム系防錆顔料は、塗料不揮発分に対して2~50質量%（好適には、5~30質量%）の割合で添加することが好ましい。非クロム系防錆顔料添加による防錆効果は2質量%以上で顕著になるが、50質量%を超える添加量では塗装後の加工性や塗膜密着性が低下することがある。下塗り塗料には、防錆顔料の他に酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ等の顔料や各種の有機樹脂ビーズ、有機樹脂粉末、無機骨材等の添加剤を含ませてもよい。下塗り塗料樹脂の分子量、ガラス転移温度、顔料、骨材等は、塗装鋼板の用途に応じて適宜調整される。

【0027】塗膜は単層又は複層の何れでもよいが、下塗り塗膜の上に中塗り塗膜や上塗り塗膜を設ける複層構成の塗膜では、従来の溶解亜鉛めっき鋼板や溶解Zn-Al系めっき鋼板と同様の中塗り塗料、上塗り塗料をロールコート等で塗布することにより、同様な膜厚の中塗り塗膜、上塗り塗膜を形成する。上塗り塗料、中塗り塗料も、本発明を拘束するものではないが塗料樹脂の分子量、ガラス転移温度、顔料、各種の有機樹脂ビーズ、有機樹脂粉末、無機骨材等が塗装鋼板の用途に応じて適宜選定される。或いは、樹脂フィルムを積層することによっても、上層樹脂膜を形成できる。

【0028】上塗り塗膜、中塗り塗膜用の塗料樹脂としては、ポリエステル系、ウレタン系、アクリル系、シリコーン変性ポリエステル系、シリコーンアクリル系、ポリエーテルサルホン系樹脂にポリテトラフルオロエチレンを添加した樹脂系、ポリ塩化ビニル系、フッ化ビニリデン系等、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が使用される。上塗り塗膜は、着色顔料を添加したカラー塗膜、透明なクリア塗膜、メタリック顔料を添加したメタリック塗膜の何れでもよい。

【0029】このように、特定組成のZn-Al-Mg系めっき層が形成されためっき銅板を塗装原板に使用し、その上に有機-無機複合皮膜を介して塗膜を形成すると、Zn-Al-Mg系めっき層及び有機-無機複合皮膜の耐食性が活用され、溶融めっき層に対する有機-無機複合皮膜の付着性も良好であるため、従来の塗装溶融Zn-Al系めっき銅板で生じていた下塗り塗膜とめっき層との界面近傍が選択的に腐食される界面腐食が防止される。その結果、平坦部はもとより、切断端面及び塗膜疵付き部も優れた耐食性を呈する非クロム系塗装銅*10

表1：溶融めっき層の組成 (質量%)

| めっき層 No. | 溶融めっき層の組成 (質量%) | | | | | | 区 分 |
|-------------|-----------------|-----|----|------|-------|-----|------------------|
| | Zn | Al | Mg | Ti | B | Si | |
| 1 | 残部 | 6 | 3 | 0.02 | 0.008 | — | 本 発 明 例 |
| 2 | 残部 | 6 | 3 | — | — | — | |
| 3 | 残部 | 12 | 3 | 0.02 | 0.008 | 0.1 | |
| 4 | 残部 | 12 | 3 | — | — | 0.1 | |
| 5 | 残部 | 6 | 3 | 0.02 | 0.008 | — | 比 較 例 |
| 6 | 残部 | 0.2 | — | — | — | — | |
| 7 | 残部 | 5 | — | — | — | — | |
| 8 | 43.3 | 55 | — | — | — | 1.6 | |

【0032】次いで、本発明例では、ヘキサフルオロチタン酸-ヘキサフルオロジルコニウム酸系の非クロム系化成処理剤をロールコートで溶融めっき銅板に塗布し、水洗することなく100℃で乾燥した。溶融めっき層表面に形成された有機-無機複合皮膜（塗装前処理No. 1）は、チタン換算付着量10mg/m²のチタン化合物、フッ素換算付着量20mg/m²のフッ化物、ジルコニウム換算付着量2.5mg/m²のジルコニウム化合物、アミノメチル置換ポリビニルフェノール換算付着※

*板が得られる。しかも、有機-無機複合皮膜を介して塗膜が形成されるため塗膜密着性、加工性も優れている。

【0030】

【実施例】ゼンジミア方式の連続溶融めっきラインに板厚0.4mmの普通銅板を通板し、表1の組成をもつ溶融めっき層を片面当りめっき付着量120g/m²で形成した。各溶融めっき銅板を表面調整処理した後、湯洗、水洗によって洗浄し乾燥した。

【0031】

※量40mg/m²の有機成分を含んでいた。比較例では、チタン化合物及びフッ化物が少ない有機-無機複合皮膜（塗装前処理No. 2）の他に、塗布型クロメート処理液（サーフコートNRC300NS 日本ペイント株式会社製）をロールコートで塗布し、水洗することなく100℃で乾燥することにより、クロム換算付着量40mg/m²のクロメート皮膜（塗装前処理No. 3）を形成した。（表2）

【0033】

表2：各溶融めっき銅板の表面に形成された皮膜

| 塗装前処理 No. | めっき層 No. | 塗装前処理の種別 | 有機-無機複合皮膜の 付着量(mg/m ²) | | | |
|--------------|-------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----|-----|------|
| | | | Ti | F | Zr | 有機成分 |
| 1 | 1~4 6~8 | 有機-無機複合 皮膜の形成 | 10 | 20 | 2.5 | 40 |
| 2 | 5 | | 0.4 | 0.8 | 0.1 | 1.7 |
| 3 | 5~8 | クロム換算付着量40mg/m ² のクロメート処理 | | | | |

【0034】有機-無機複合皮膜又はクロメート皮膜が設けられた各塗装原板に、乾燥膜厚が5μmとなる塗布量で下塗り塗料を塗布し、215℃で乾燥することによ

り下塗り塗膜を形成した。下塗り塗料としては、変性シリカ防錆顔料、トリポリリン酸二水素アルミニウム、クロム酸ストロンチウムを配合し、更に酸化チタン（着色

顔料)、硫酸バリウム(体質顔料)、シリカ粉末を添加 *れる防錆顔料の種類及び配合量を表3に示す。
したエポキシ樹脂系塗料を使用した。下塗り塗料に含ま * 【0035】

表3: 下塗り塗料に含まれる防錆顔料

| 下塗り塗料 No. | 防錆顔料の種類及び配合量 (質量%) | | |
|--------------|--------------------|----------------------|------------------|
| | 変性シリカ系 | トリポリリン酸 二水素アルミニウム | クロム酸ストロ ンチウム系 |
| 1 | 25 | — | — |
| 2 | — | 25 | — |
| 3 | 12.5 | 12.5 | — |
| 4 | — | — | 25 |
| 5 | — | — | 50 |
| 6 | 防 錆 顔 料 無 添 加 | | |

【0036】次いで、ポリエステル系樹脂系上塗り塗料を
下塗り塗膜に塗布し、同様に215℃で乾燥すること
により乾燥膜厚13μmの上塗り塗膜を形成した。作製
された各塗装鋼板から試験片を切り出し、塗膜密着性試
験、促進腐食試験、屋外曝露腐食試験に供した。塗膜密
着性試験では、20℃に調整された室内で評価する塗膜
面が外側になるように0~4tの180度折曲げ加工を
順次施し、その都度折曲げ部に粘着テープを貼り付け引
き剥がし、塗膜の剥離状況を観察した。観察結果から、
0~1tの折曲げ加工でも塗膜剥離が発生しなかったもの
を◎、2tで塗膜剥離が発生したものを○、3tで塗膜
剥離が発生したものを△、4tで塗膜剥離が発生した
ものを×として塗膜密着性を評価した。

【0037】促進腐食試験では、塗装鋼板の上下切断端
面及び裏面を塗料で補修し、平坦部の塗膜にカッターナ
イフで疵を付けた試験片を用意した。600サイクルの
酸性雨複合腐食試験[1サイクル:0.1%NaCl腐
食液噴霧(35℃×1時間、硫酸でpH4に調整)→乾
燥(50℃×4時間)→湿潤(50℃×3時間、相対湿
度98%)]後に、補修していない切断端面から発生し
た塗膜フクレ(エッジクリープ)及び切断端面の切り口
における赤錆発生率を測定した。併せて、塗膜疵付き部
からの錆発生率も測定した。

【0038】補修していない切断端面からの塗膜フクレ
幅が0.5mm以下を◎、0.6~1.0mmを○、
1.1~2.0mmを△、2.0mm以上を×として耐
塗膜フクレ性を評価した。赤錆発生率は、酸性雨複合腐
食試験で切断端面の切り口に発生した赤錆を観察し、試
験対象部の面積100に対する赤錆の発生率(%)を求
めた。切断端面の切り口に赤錆が検出されなかったもの

を◎、5%以下を○、5~20%を△、20%以上を×
として耐赤錆性を評価した。更に、塗膜疵付き部から幅
を持った錆が検出されなかったものを◎、25%以下を
○、25~50%を△、50%以上を×として塗膜疵付
き部の耐食性を評価した。

【0039】屋外曝露腐食試験では、塗装鋼板の上下切
断端面及び裏面を塗料で補修した試験片を用意した。千
葉県市川市の東京湾岸から5m内陸部の曝露試験場で1
年間屋外曝露試験した後、補修していない切断端面から
発生した塗膜フクレの幅及び切断端面切り口の赤錆発生
率を測定した。補修していない切断端面からの塗膜フクレ
幅が0.2mm以下を◎、0.3~0.5mmを○、
0.6~1.0mmを△、1.0mm以上を×として耐
塗膜フクレ性を評価した。また、切断端面の切り口に赤
錆が検出されなかったものを◎、5%以下を○、5~2
0%を△、20%以上を×として耐赤錆性を評価した。

【0040】熔融Zn-Al系めっき鋼板を塗装原板と
する試験番号1~16(本発明例)では、表4の調査結
果にみられるように、非クロメート系の化成処理及び非
クロム系防錆顔料を配合した下塗り塗膜を形成している
にも拘わらず、促進腐食試験及び曝露腐食試験の何れに
おいても切断端面及び塗膜疵付き部共に優れた耐食性を
示した。赤錆の発生率も低く、塗膜フクレもほとんど観
察されなかった。しかも、下塗り塗料に非クロム系化成
処理剤を配合しても、或いは防錆顔料の添加を省略して
も、従来の塗装鋼板を凌駕する優れた耐食性が発現し、
クロム系化合物を含まないために環境に悪影響を与えな
い塗装鋼板となることが確認された。

【0041】

表4：各種塗装鋼板の耐食性 (本発明例)

| 試験 番号 | めっき層 No. | 塗装前処理 No. | 下塗り塗料 No. | 塗膜 密着性 | 促進腐食試験 | | | 屋外暴露試験 | |
|----------|-------------|--------------|--------------|-----------|--------|----|---------------|--------|----|
| | | | | | 切断端面 | | 塗膜疵付き部 の発錆 | 切断端面 | |
| | | | | | 塗膜フクレ | 赤錆 | | 塗膜フクレ | 赤錆 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 2 | 1 | 1 | 2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 3 | 1 | 1 | 3 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 4 | 1 | 1 | 6 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 5 | 2 | 1 | 1 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 6 | 2 | 1 | 2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 7 | 2 | 1 | 3 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 8 | 2 | 1 | 6 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 9 | 3 | 1 | 1 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 10 | 3 | 1 | 2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 11 | 3 | 1 | 3 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 12 | 3 | 1 | 6 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 13 | 4 | 1 | 1 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 14 | 4 | 1 | 2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 15 | 4 | 1 | 3 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 16 | 4 | 1 | 6 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |

【0042】これに対し、同じZn-Al-Mg系めっき鋼板を塗装原板とした場合であっても、チタン化合物及びフッ化物が不足する有機-無機複合皮膜を介して塗膜を形成した試験番号1～4（比較例）では、表5にみられるように、有機-無機複合皮膜の耐食性が不足し、切断端面に塗膜フクレが発生する場合があります、塗膜疵付き部の耐食性も十分でなかった。更には、塗膜密着性も劣っていた。

【0043】また、溶融亜鉛（0.2%Al）めっき鋼板、溶融Zn-5%Alめっき鋼板、溶融Zn-55%Alめっき鋼板を塗装原板とする試験番号5～15（比較例）では、赤錆発生率が高く、切断端面部や塗膜疵付き部に塗膜フクレが発生していた。低い耐食性は、溶融めっき層自体及び下塗り塗膜に添加した非クロム系防錆顔料の防錆能不足に原因がある。また、クロム酸ストロ

ンチウムを防錆顔料として添加した下塗り塗料を用いた試験番号16～18（比較例）でも、切断端面に塗膜フクレが発生しており耐赤錆性にも劣っていた。非クロム系防錆顔料を50質量%と増量した試験番号19（比較例）では、耐食性の改善はみられるが、依然として切断端面に塗膜フクレが発生していた。

【0044】本発明で規定した組成を満足するZn-Al-Mg系めっき層が形成された溶融めっき鋼板をクロメート処理し、クロム酸ストロンチウムを防錆顔料として下塗り塗膜に配合した参考例では、塗膜密着試験、促進腐食試験、屋外曝露腐食試験の何れにおいても良好な結果を示した。しかし、化成処理皮膜及び塗膜にクロムが含まれていることから、環境への負荷が大きくなることが懸念される。

【0045】

表5：各種塗装鋼板の耐食性（比較例）

| 試験 番号 | めっき層 No. | 塗装前処理 No. | 下塗り塗料 No. | 塗膜 密着性 | 促進腐食試験 | | | 屋外暴露試験 | |
|----------|-------------|--------------|--------------|-----------|--------|----|---------------|--------|----|
| | | | | | 切断端面 | | 塗膜疵付き部 の発錆 | 切断端面 | |
| | | | | | 塗膜フクレ | 赤錆 | | 塗膜フクレ | 赤錆 |
| 1 | 1 | 2 | 1 | △ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 2 | 1 | 2 | 2 | △ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 3 | 1 | 2 | 3 | △ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | 1 | 2 | 6 | △ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 5 | 6 | 1 | 1 | ○ | × | × | × | ○ | △ |
| 6 | 6 | 1 | 2 | ○ | × | × | × | ○ | △ |
| 7 | 6 | 1 | 3 | ○ | × | × | △ | ○ | △ |
| 8 | 7 | 1 | 1 | ○ | × | △ | △ | ○ | ○ |
| 9 | 7 | 1 | 2 | ○ | × | △ | △ | ○ | ○ |
| 10 | 7 | 1 | 3 | ○ | × | △ | ○ | ○ | ○ |
| 11 | 7 | 1 | 6 | ○ | × | △ | △ | △ | ○ |
| 12 | 8 | 1 | 1 | ○ | × | △ | ○ | × | × |
| 13 | 8 | 1 | 2 | ○ | × | △ | ○ | × | × |
| 14 | 8 | 1 | 3 | ○ | × | △ | ○ | × | × |
| 15 | 8 | 1 | 6 | ○ | × | × | ○ | × | × |
| 16 | 6 | 3 | 4 | ◎ | △ | △ | × | ◎ | ◎ |
| 17 | 7 | 3 | 4 | ◎ | △ | △ | △ | ◎ | ◎ |
| 18 | 8 | 3 | 4 | ◎ | × | △ | ◎ | △ | △ |
| 19 | 8 | 3 | 5 | ○ | × | △ | ◎ | △ | △ |
| 参考例 | 1 | 3 | 4 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |

【0046】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の非クロム系塗装鋼板は、Zn-Al-Mg系めっき層及び有機-無機複合皮膜の優れた耐食性を活用し、しかも溶融めっき層に対する有機-無機複合皮膜の密着性も良好であるため、非クロム系化成処理剤を添加した或いは防錆顔料無添加の塗膜を設けても、クロメート皮膜-クロム酸ストロンチウム配合塗膜が形成された従来の塗装鋼板を凌駕する優れた耐食性を呈し、切断端面、塗膜疵付き部

双方で高バランスで耐食性が改善された塗装鋼板が得られる。しかも、非クロム系塗装前処理と非クロム系化成処理剤配合又は防錆顔料無添加の塗膜を組み合わせることができ、環境に悪影響を与えない連続塗装ラインも構築可能になる。このようにして得られた塗装鋼板は、外装建材、内装建材、家電製品、自動販売機、事務機器、自動車用銅板、エアコン室外機等、広範な分野で使用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト(参考)

B 0 5 D 7/14
7/24

3 0 2

B 0 5 D 7/14
7/24

J
3 0 2 A
3 0 2 L

C 2 3 C 2/06
2/40
22/50

C 2 3 C 2/06
2/40
22/50

(72)発明者 園谷 浩

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4D075 AB01 AB60 AC23 AC99 AE03
AE16 BB24Y BB24Z BB99Z
CA13 CA33 CB13 CB14 DB02
DC02 DC10 EA07 EA15 EA43
EB16 EB22 EB35 EB38 EB60
EC08 EC10 EC11 EC13 EC15
EC24
4F100 AA02C AA04D AA05C AA08D
AA36B AB03A AB09B AB09D
AB10B AB11B AB11D AB12B
AB18B AK01C BA04 BA07
BA10A BA10D CC00D EH46
EH71 EH71B EJ68 GB07
GB08 JB01 YY00C
4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA01
BB06 BB08 CA39 EB08
4K027 AA02 AA05 AA22 AB02 AB05
AB09 AB28 AB32 AB41 AB44
AC72